



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **09080738 A**(43) Date of publication of application: **28 . 03 . 97**

(51) Int. Cl. **G03F 1/08**  
**G02B 5/18**  
**G02B 6/10**  
**G02B 6/16**  
**G03F 7/30**  
**G03F 7/40**  
**H01L 21/027**

(21) Application number: **07254490**(22) Date of filing: **07 . 09 . 95**(71) Applicant: **DAINIPPON PRINTING CO LTD**(72) Inventor: **KURIHARA MASAOKI**  
**KOMADA MINORU****(54) PRODUCTION OF PHASE SHIFT PHOTOMASK FOR WORKING OPTICAL FIBER**

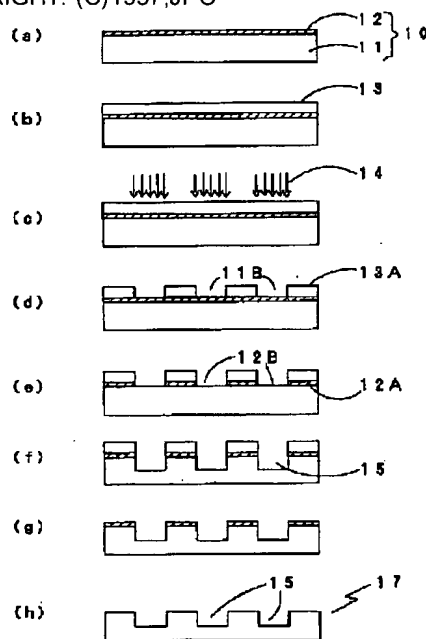
resist.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

**(57) Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a process for producing a phase shift photomask for working optical fibers.

**SOLUTION:** This processing for producing the phase shift photomask formed by providing the one surface of a quartz substrate 11 with grid-shaped hollow grooves 15 and using these grooves as grating patterns for working optical fibers includes (A) a stage for forming a chromium thin film 12 on the quartz substrate 11, (B) a stage for applying an electron beam resist 13 on this chromium thin film 12, (C) a stage for exposing by an electron beam plotter, (D) a stage for forming the resist patterns 13A by development with a developer, (E) a stage for forming the chromium thin-film patterns 12A by etching the chromium thin film 12 of the exposed parts by dry etching by using the resist patterns 13A as a mask and using gaseous  $\text{CH}_2\text{CCl}_2$ , (F) a stage for forming the grating-shaped grooves 15 on one surface of the quartz substrate 11 by dry-etching the exposed parts by as much as a prescribed depth by using gaseous  $\text{CF}_4$  with the chromium patterns 12A as a mask and (G) a stage for removing the chromium film 12 by peeling the



(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-80738

(43)公開日 平成9年(1997)3月28日

(51)Int.Cl. <sup>9</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F	1/08		G 0 3 F 1/08	A
G 0 2 B	5/18		G 0 2 B 5/18	
	6/10		6/10	C
	6/16		6/16	
G 0 3 F	7/30		G 0 3 F 7/30	

審査請求 未請求 請求項の数 4 F D (全 5 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平7-254490

(22)出願日 平成7年(1995)9月7日

(71)出願人 000002897

大日本印刷株式会社

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

(72)発明者 栗原 正彰

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

大日本印刷株式会社内

(72)発明者 駒田 実

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

大日本印刷株式会社内

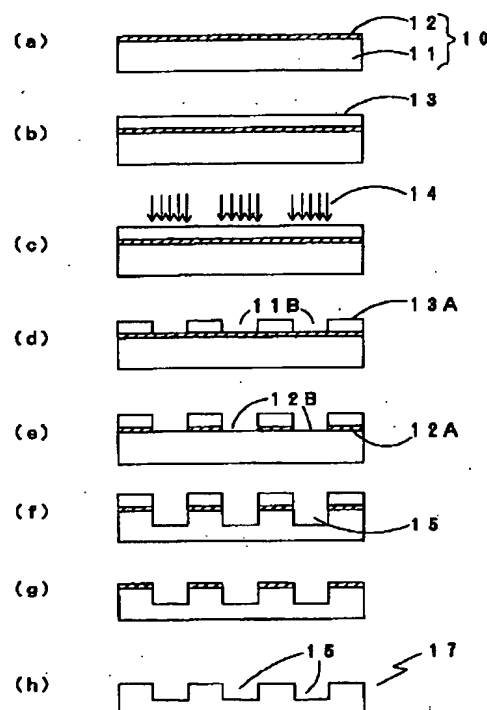
(74)代理人 弁理士 小西 淳美

## (54)【発明の名称】 光ファイバー加工用位相シフトフォトマスクの製造方法

(57)【要約】 (修正有)

【課題】 光ファイバー加工用の位相シフトフォトマスク 製造方法を提供する。

【解決手段】 石英基板の1面に格子状の凹溝を設け、これを光ファイバー加工用のグレーティング(格子)パターンとする位相シフトフォトマスクの製造方法であって、(A)石英基板上にクロム薄膜を成膜する工程、(B)クロム薄膜上に電子線レジストを塗布する工程、(C)電子線描画装置にて露光する工程、(D)現像液にて現像しレジストパターンを形成する工程、(E)レジストパターンをマスクとして、露出した部分のクロム薄膜を $\text{CH}_2\text{CCl}_2$ ガスを用いてドライエッチングし、クロム薄膜パターンを形成する工程、(F)クロム薄膜パターンをマスクとして、露出した部分を所定の深さだけ、 $\text{CF}_4$ ガスを用いドライエッチングして石英基板の1面に格子状の凹溝を形成する工程、(G)レジストを剥離し、クロム膜を除去する工程、を含む。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 石英基板の1面に格子状の凹溝を設け、これを光ファイバー加工用のグレーティング（格子）パターンとする位相シフトフォトマスクの製造方法であつて、少なくとも、順に、（A）石英基板上に厚さ10～20nmのクロム薄膜をスパッタリング等により成膜する工程、（B）前記クロム薄膜上に電子線レジストを塗布する工程、（C）電子線描画装置にて所定の領域を露光する工程、（D）所定の現像液にて電子線レジストを現像しレジストパターンを形成する工程、（E）レジストパターンをマスクとして、レジストパターンの開口部から露出した部分のクロム薄膜を $\text{CH}_2\text{CCl}_2$ ガスを

用いてドライエッチングし、クロム薄膜パターンを形成する工程、（F）次いで、クロム薄膜パターンをマスクとして、石英基板のクロム薄膜パターンの開口部から露出した部分を所定の深さだけ、 $\text{CF}_4$ ガスをを用いドライエッチングして石英基板の1面に格子状の凹溝を形成する工程、（G）レジストを剥離し、クロム膜を除去する工程、を含むことを特徴とする光ファイバー加工用位相シフトフォトマスクの製造方法。

【請求項2】 請求項1において、電子線レジストとしては、化学増幅型の電子線レジストを用い、電子線描画装置にて所定の領域を露光する工程に引き続き、PEBを行い、電子線が照射された部分を選択的に、電子線に対して感度を向上させることを特徴とする光ファイバー加工用位相シフトフォトマスクの製造方法。

【請求項3】 請求項2において、電子線レジストとしては、ポジ型のRE5100Pを用い、膜厚400nmに塗布し、電子線描画装置にて露光量 $1.2\mu\text{C}/\text{cm}^2$ で所定の領域を露光し、PEB条件をホットプレートにて $90^\circ 5$ 分間とし、現像液を2.38%濃度のテトラメチルアンモニウムハイドロオキシサイトをを用い、レジスト剥離を70度硫酸にて行い、クロムの除去を硝酸セリウムアンモニウム溶液にて行うことを特徴とする光ファイバー加工用位相シフトフォトマスクの製造方法。

【請求項4】 請求項1ないし3における格子状の凹溝は、ピッチが $0.95\mu\text{m}\sim 1.10\mu\text{m}$ で、深さが、光ファイバー加工用の紫外線が透過する際に位相が $\pi$ ずれるだけの深さであることを特徴とする光ファイバー加工用位相シフトフォトマスクの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、光通信等に用いられる光ファイバーに紫外線レーザー光により回折格子を作製するための位相シフトフォトマスクの製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 光ファイバーは地球規模の通信に大革命をもたらし、高品質、大容量の大洋横断電話通信を可能にしたが、従来より、この光ファイバーに沿って、コア

内に周期的な屈折率分布を作り出し、光ファイバー内にブラック回折格子をつくり、回折格子の周期と長さ、屈折率変調の大きさによって、回折格子の反射率の高低と、波長特性の幅を決めることにより、その回折格子を、光通信用の波長多重分割器、レーザやセンサーに使用される狭帯域の高反射ミラー、ファイバーアンプにおける余分なレーザー波長を採り除く波長選択フィルター等として利用できることが知られている。しかし、石英ファイバーの減衰が最小となり、長距離通信システムに適している波長が $1.55\mu\text{m}$ であることより、この波長でファイバー回折格子を使用するためには、格子間隔を約500nmとする必要があり、このような細かい構造をコアの中に作ること自体が、当初は難しいとされており、光ファイバーのコア内にブラック回折格子をつくるのに、側面研磨、フォトリソプロセス、ホログラフィー露光、反応性イオンビームエッチング等からなる何段階もの複雑な工程が採られていた。この為、作製時間は長く、歩留りも低かった。

【0003】しかし、最近、紫外光をファイバーに照射し、直接コア内に屈折率に変化をもたらす回折格子を作る方法が知られるようになり、この紫外線を照射する方法は複雑なプロセスを必要としないため、周辺技術の進歩とともに次第に実施されるようになってきた。この紫外光を用いる方法の場合、上記のように格子間隔は約500nmと細かい為、2本の光束を干渉させる干渉方法、（エキシマレーザーからのシングルパルスを集光して回折格子面を1枚づつ作る）1点ごとの書き込みによる方法、グレーティングをもつ位相シフトマスクを使って照射する方法等が採られている。

【0004】2光束を干渉させる干渉方法には、横方向のビームの品質、即ち空間コヒーレンスに問題があり、1点ごとの書き込みによる方法には、サブミクロンの大きさの緻密なステップ制御が必要で、且つ、光を小さく絞り込み、多くの面を書き込むことが要求され、作業性にも問題があった。

【0005】このため、上記問題に対応できる方法として、位相シフトフォトマスクを用いる照射方法が注目されるようになってきたが、この方法は、図2（a）に示すように、石英基板の1面に凹溝を所定のピッチで、所定の深さに設けた位相シフトマスク23を用い、KrFエキシマレーザー（248nm）を照射して直接光ファイバー22のコア22Aに屈折率の変化をもたらす、グレーティング（格子）を作製するものである。尚、図2

（a）（ロ）は、コア22Aにおける干渉縞パターン24を分かり易く拡大して示した図であり、図2（b）

（イ）、図2（b）（ロ）はそれぞれ位相シフトフォトマスクの断面、上面の全部ないし一部を示したものである。D、Pはそれぞれ、凹溝26の深さ、ピッチを示している。この凹溝26の深さは、露光光であるエキシマレーザー光（ビーム）の位相 $\pi$ ラジアンだけ変調するよう

10

20

30

40

50

に選択されており、0次光（ビーム）は位相シフトマスク23により5%以下に抑えられ、マスクから出る主な光（ビーム）は、回折光の35%以上を含むプラス1次の回折光25Aとマイナス1次の回折光25Bに発散される。この為、このプラス1次の回折光25Aないしマイナス1次の回折光25Bで所定のピッチでの照射を行い、このピッチでの屈折率変化をファイバー内にもたらしめるものである。

#### 【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかし、このような位相シフトフォトマスクを用いる照射方法にも、格子状の凹溝を所定のピッチ、形状に作製すること自体が難しくその対応が求められていた。本発明は、このような状況のもと、格子状の溝を所定のピッチ、形状に作製することができる、光ファイバー加工用の位相シフトフォトマスクの製造方法を提供しようとするものである。

#### 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明の光ファイバー加工用位相シフトフォトマスクは、石英基板の1面に格子状の凹溝を設け、これを光ファイバー加工用のグレーティング（格子）パターンとする位相シフトフォトマスクの製造方法であって、少なくとも、順に、（A）石英基板上に厚さ10～20nmのクロム薄膜をスパッタリング等により成膜する工程、（B）前記クロム薄膜上に電子線レジストを塗布する工程、（C）電子線描画装置にて所定の領域を露光する工程、（D）所定の現像液にて電子線レジストを現像しレジストパターンを形成する工程、（E）レジストパターンをマスクとして、レジストパターンの開口部から露出した部分のクロム薄膜を $\text{CH}_3\text{CCl}_3$ ガスを用いてドライエッチングし、クロム薄膜パターンを形成する工程、（F）次いで、クロム薄膜パターンをマスクとして、石英基板のクロム薄膜パターンの開口部から露出した部分を所定の深さだけ、 $\text{CF}_4$ ガスを用いてドライエッチングして石英基板の1面に格子状の凹溝を形成する工程、（G）レジストを剥離し、クロム膜を除去する工程、を含むことを特徴とするものである。そして、上記電子線レジストとして化学増幅型のレジストを用い、電子線描画装置にて所定の領域を露光する工程に引き続き、PEB（Post Exposure Baking）を行い、電子線が照射された部分を選択的に、電子線に対して感度を向上させることを特徴とするものであり、電子線レジストとしてRE5100P（日立化成株式会社製）を用い、膜厚400nmに塗布し、電子線描画装置にて露光量 $1.2\mu\text{C}/\text{cm}^2$ で所定の領域を露光し、PEB（Post Exposure Baking）条件をホットプレートにて90°5分間とし、現像液を2.38%濃度のTMAH（テトラメチルアンモニウムハイドロオキシサイト）を用い、レジスト剥離を70度硫酸にて行い、クロムの除去を硝酸セリウムアンモニウム溶液にて行うことを特徴とする

ものである。そしてまた、上記における格子状の凹溝は、ピッチが $0.95\mu\text{m}\sim 1.10\mu\text{m}$ で、深さが、光ファイバー加工用の紫外線が透過する際に位相が $\pi$ ずれるだけの深さであることを特徴とするものである。尚、電子線レジストとしては、約500nm幅のライン&スペースパターンを形成するために高感度のものが必要で、具体的には、 $1\sim 10\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 程度の感度を持つことが必要である。

#### 【0008】

10 【作用】本発明の光ファイバー加工用位相シフトフォトマスクは、このような構成にすることにより、光ファイバー加工時に照射する紫外線に対してグレーティング（格子）パターンとなる石英基板の1面に設けられた格子状の凹溝を所定のピッチ、形状に作製することができるものとしている。詳しくは、石英基板上に成膜するクロム薄膜の厚さを100～200nmとしていることにより、電子線描画装置における露光の際のチャージアップを防止するとともに、クロム薄膜自体のドライエッチングによるパターンニングをし易いものとし、光ファイバー加工用位相クロム薄膜の解像性を対応できるレベルまで上げることが可能としている。尚、クロム薄膜の厚さは、上記ように、解像性の面で効果を持ち、且つ、石英の $\text{CF}_4$ ガスを用いたドライエッチングにも耐える厚さで10～20 $\mu\text{m}$ と決めた。また、電子線描画装置にて露光する線幅も極めて小さいため、電子線レジストとしては、感度が高いことが必要であるが、化学増幅型の高感度電子線レジストを用い、PEB（Post Exposure Baking）を行うことにより、これに対応している。具体的には、電子線レジストとしてポジ型のRE5100P（日立化成株式会社製）を用い、膜厚400nmに塗布し、電子線描画装置にて露光量 $1.2\mu\text{C}/\text{cm}^2$ で所定の領域を露光し、PEB（Post Exposure Baking）条件をホットプレートにて90°5分間とし、これに対応している。

#### 【0009】

【実施例】本発明の光ファイバー加工用位相シフトフォトマスクの製造方法を実施例に基づいて説明する。図1（a）は実施例の工程を示した断面図である。図1中、10はブランク、11は石英基板、12はクロム薄膜、12Aはクロムパターン、12Bはクロム開口部、13はレジスト、13Aレジストパターン、13Bはレジスト開口部、14は電子線（ビーム）、15は凹溝、17は位相シフトフォトマスクである。まず、石英基板11上に150 $\mu\text{m}$ 厚のクロム薄膜12をスパッタにて成膜したブランク10を用意した。（図1（a））クロム薄膜12は、後工程のレジストに電子線を照射する際のチャージアップ防止に役立ち、石英基板に凹溝を作製する際のマスクとなるものであるが、クロム薄膜エッチングにおける解像性の点でもその厚さの管理は重要で、100～200 $\mu\text{m}$ 厚が適当である。次いで、レジ

スト13としては、電子線レジストRE5100P（日立化成株式会社製）を用い、400nmに塗布し、乾燥した。（図1（b））

この後、レジスト13を電子線描画装置MEBESIII（ETEC）にて露光量1.2μC/cm<sup>2</sup>で所定の領域を露光した。（図1（b））

露光後、90°C5分間ベーク（PEB）した後、2.38%濃度のTMAH（テトラメチルアンモニウムヒドロキシサイト）でレジストを現像し、所望のレジストパターン13Aを形成した。（図1（d））

尚、露光後のベーク（PEB）は電子線が照射された部分を選択的に感度アップするためのものである。次いで、レジストパターン13Aをマスクとして、CH<sub>2</sub>CCl<sub>2</sub>ガスを用いてドライエッチングし、クロム薄膜パターン12Aを形成した。（図1（e））

次いで、クロム薄膜パターン12Aをマスクとして、CF<sub>4</sub>ガスを用いて石英基板11を深さ240nmだけエッチングした。（図1（f））

深さの制御はエッチング時間を制御することにより行われ、深さ200～400nmの範囲で制御してエッチングが可能である。この後、70°Cの硫酸にてレジストパターン13Aを剥離し（図1（g））、硝酸第二セリウムアンモニウム溶液によりクロム薄膜パターン12Aをエッチングして除去し、洗浄処理を経て、深さ240nm、ピッチ1.070μmのライン&スペースの凹溝を持つ位相シフトフォトマスク17を完成した。（図1（h））

【0010】本実施例では、図2（b）の（イ）、（ロ）に示すようなピッチ、形状をもつ位相シフトフォトマスクが得られた。ライン&スペースの凹溝のピッチは1.070μm、深さは240nmであった。

【0011】尚、上記実施例では、ライン&スペースの凹溝のピッチを1.070μmとしたが、描画条件を変え、1.074μm、1.078μmピッチで、深さ240nmの凹溝も作製することができた。基本的にはピッチを1.05～1.10の範囲で細かく変えることも可能である。

【0012】このようにして作製されライン&スペースの凹溝をもつ位相シフトフォトマスクを用い、エキシマ\*

\*レーザ（KrF248nm）にて光ファイバーに露光した結果、光ファイバーに反射波長をそれぞれ1549nm、1555nm、1561nmとするグレーディング（格子）を作製することができた。

#### 【0013】

【発明の効果】本発明の光ファイバー加工用位相シフトフォトマスクの製造方法は、上記のような構成にすることにより、所定のピッチ、形状の格子状の凹溝を作製することができるものとしており、この結果、光ファイバーのグレーディング（格子）作製を位相シフトフォトマスクを用い、所定のピッチで精度良く行うことを可能としている。

#### 【図面の簡単な説明】

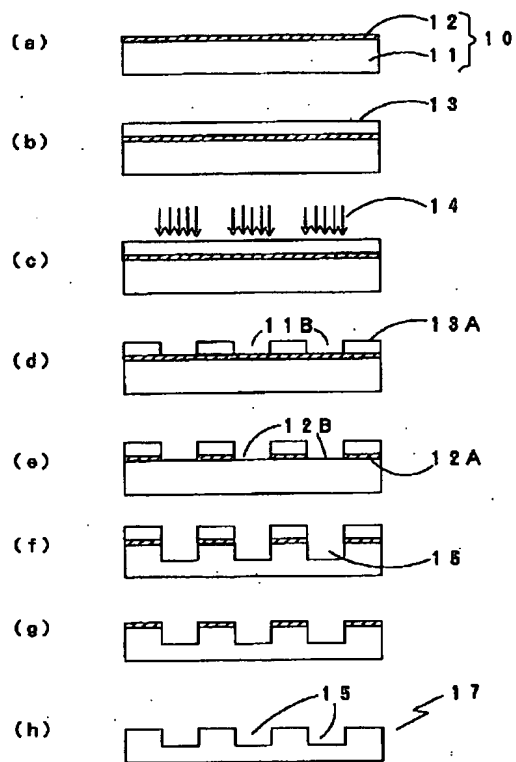
【図1】実施例の光ファイバー加工用位相シフトフォトマスクの製造方法の工程図

【図2】光ファイバー加工とそれに用いられる位相シフトフォトマスクを説明するための図

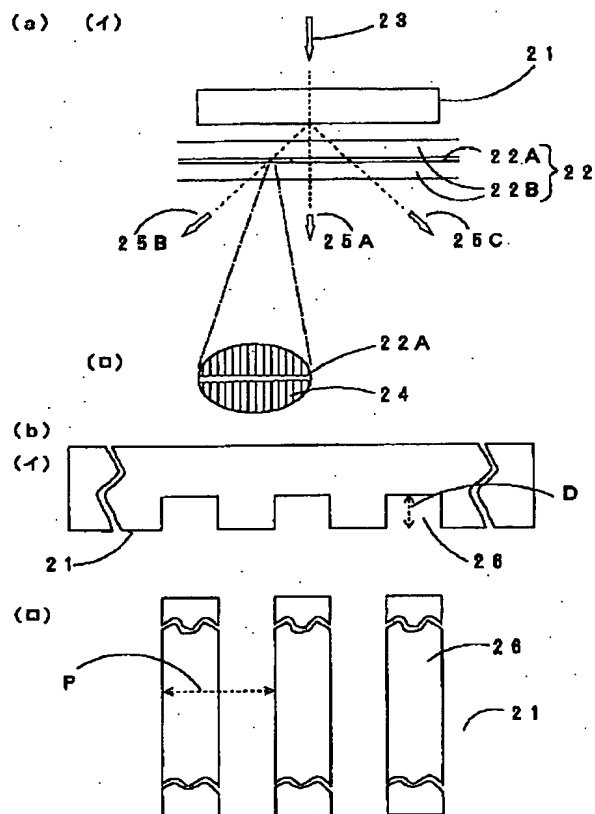
#### 【符号の説明】

11	石英基板
12	クロム薄膜
12A	クロムパターン
12B	クロム開口
13	レジスト
13A	レジストパターン
13B	レジスト開口
14	電子線（ビーム）
15	凹溝
17	位相シフトフォトマスク
21	位相シフトフォトマスク
22	光ファイバー
22A	コア
22B	クラッド
23	KrFエキシマレーザ光
24	フリンジ（干渉縞）パターン
25A	0次光（ビーム）
25B	プラス1次光（ビーム）
25C	マイナス1次光（ビーム）
26	凹溝

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51)Int. Cl.<sup>6</sup>

G 0 3 F 7/40

H 0 1 L 21/027

識別記号

5 2 1

庁内整理番号

F I

G 0 3 F 7/40

H 0 1 L 21/30

技術表示箇所

5 2 1

5 0 2 P

5 2 8